УДК 541.64:547.759.32

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КАТИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

А.А. Ляпков, В.М. Сутягин, В.П. Лопатинский

Томский политехнический университет
E-mail: alex@chtd.tpu.ru

Изучена кинетика катионной полимеризации 9-винилкарбазола (ВК) в среде хлороформ-диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), определены константы скорости реакций. Показано, что на протекание полимеризации ВК в этой среде большое влияние оказывает комплексообразование между мономером и инициатором. В частности, это приводит к тому, что процесс полимеризации лимитируется образованием активных частиц, которыми, как предполагается, являются дикатионы ВК.

Проведенные с помощью созданной математической модели процесса расчеты подтвердили, что ускорение, характерное для этой реакции, хорошо объясняется ростом концентрации активных центров во времени. Образование межмолекулярной связи между ВК и ДЭАХ подтверждается появлением новых полос переноса заряда в электронных спектрах продуктов их взаимодействия, а также квантовохимическими расчетами.

Известно, что на процесс полимеризации оказывают влияние различные факторы, изменение которых существенно сказывается на общей скорости реакции и характеристиках образующегося полимера. Основной путь решения этой проблемы – исследование кинетических закономерностей полимеризации винильных мономеров, выяснение влияния того или иного фактора на их реакционную способность (РС) в данном процессе.

Для оценки РС 9-винилкарбазола (ВК) в катионной полимеризации нами изучена кинетика его полимеризации в растворе под действием диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ). Выбор именно этого инициатора обусловлен следующими причинами:

1. наиболее интересные результаты с точки зрения практического использования поли-9-винилкарбазола (ПВК) в фоточувствительных композициях достигнуты благодаря применению этого инициатора для проведения гомополимеризации ВК [1]. У образующегося в этих условиях ПВК наиболее высокая температура размягчения, термическая устойчивость и весьма высокая степень кристалличности (до 35...50 % [2]);
2. этот инициатор – ДЭАХ широко используется при изучении полимеризации электронодонорных мономеров, как это следует из анализа литературных данных [3–7]. Этот факт можно объяснить тем, что эксперименты с ДЭАХ удобно проводить в так называемых "открытых системах" в атмосфере очищенного азота и совершенно не обязательно работать в условиях глубокого вакуума, с целью показа необходимости образования инициирующих частиц катионного типа [8].

Говоря о РС N-винильных соединений, необходимо отметить, что структура фрагмента, связанного с гетероатомом, сильно влияет на их активность в реакции полимеризации. Известно, что алифатические виниламины не активны в полимеризации. Плеш [9] объясняет это инертностью растущей цепи вследствие резонанса

$$\rangle \overset{+}{C} - N\langle \ \rightarrow \ \rangle C = \overset{+}{N}\langle .$$

В случае ВК эта трудность преодолевается за счет тенденции к сохранению ароматических свойств карбазолильного фрагмента. ВК очень легко полимеризуется по катионному механизму [10–12]. В работе [13] показано, что скорость роста цепи при катионной полимеризации ВК под действием стабильных органических катионов более чем в 100 раз выше аналогичной величины для простых виниловых эфиров.

Для исследования процесса полимеризации ВК под действием ДЭАХ использовалась установка метода остановленной струи (МОС) с регистрацией в ИК-области спектра [14]. В качестве растворителя для проведения кинетических измерений на установке МОС был выбран хлороформ, так как он не имеет собственных полос поглощения в исследуемой области спектра (1700...1600 $см^{-1}$).

Для вычисления констант скоростей реакций на основании результатов, полученных на установке МОС, была проведена калибровка кюветы наблюдения и определен коэффициент экстинкции полосы поглощения валентных колебаний винильной связи ВК при $\upsilon = 1656$ $см^{-1}$, используемой для количественного анализа. Показано, что в области концентраций мономера от $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ до $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ моль/л для полосы поглощения при $\upsilon = 1656$ $см^{-1}$ выполняется закон Ламберта-Бера.

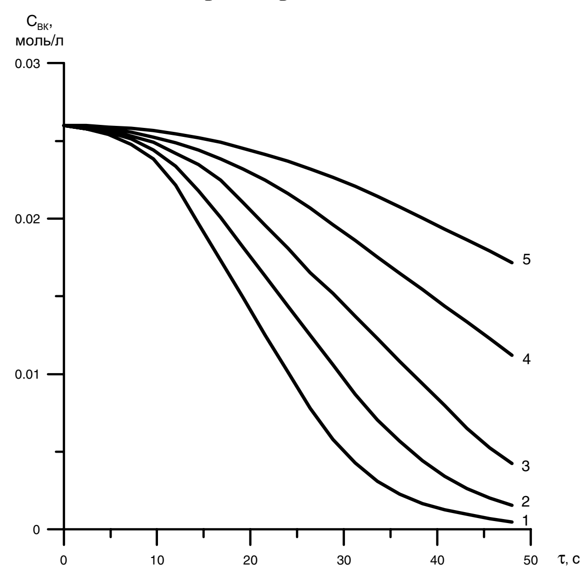


Рис. 1. *Кинетические кривые полимеризации ВК при различных исходных концентрациях ДЭАХ (ммоль/л): 1) 0,5; 2) 0,4; 3) 0,3; 4) 0,2; 5) 0,1*

Найденное значение коэффициента экстинкции полосы валентных колебаний винильной связи ВК оказалось равным 195±2 л/(моль·см). Учитывая, что толщина кюветы наблюдения установки МОС равняется 0,2 см, связь между оптической плотностью полосы поглощения при $\upsilon = 1656$ $см^{-1}$ и концентрацией мономера в растворе хлороформа можно выразить следующим образом:

$$C_{\text{ВК}} = \frac{D_{1656}}{(39{,}0 \pm 0{,}4)}. \qquad (1)$$

Полимеризацию проводили при начальных концентрациях инициатора и мономера $1...5 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}5...2{,}6 \cdot 10^{-2}$ моль/л соответственно. Кинетические кривые получали путем пересчета зависимостей коэффициента пропускания (*A*) от времени τ, записываемых на установке МОС, по формуле (1). Соответствующие кинетические кривые представлены на рис. 1, из которого видно, что полимеризация ВК, инициированная ДЭАХ, характеризуется *S*-образными кривыми зависимости конверсии ВК от времени τ.

В общем случае *S*-образные кинетические кривые могут указывать либо на автокаталитическую реакцию, либо на последовательность нескольких реакций, протекающих с различными скоростями. В нашем случае выполняется последнее условие, поскольку не удается построить единственную кинетическую кривую по опытным данным с использованием метода трансформации [15].

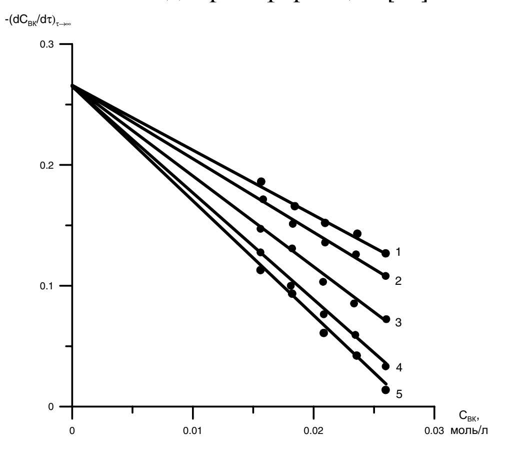


Рис. 2. *Зависимость* $\left(-\frac{dC_{\text{ВК}}}{d\tau}\right)_{\tau\to\infty}$ *от концентрации мономера при различных исходных концентрациях ДЭАХ (ммоль/л): 1) 0,1; 2) 0,2; 3) 0,3; 4) 0,4; 5) 0,5*

Полулогарифмические анаморфозы изменения конверсии ВК во времени представляют собой кривые, которые при увеличении переходят в линейные зависимости, причем наклоны конечных прямых участков линейно уменьшаются с ростом начальной концентрации мономера (рис. 2). Такая зависимость описывается выражением

$$\text{tg}\alpha = k_1 + k_2 \cdot C_{\text{ВК}}. \qquad (2)$$

Для линейных участков полулогарифмических анаморфоз справедливо

$$\left(-\frac{dC_{\text{ВК}}}{d\tau}\right)_{\tau\to\infty} = \text{tg}\alpha \cdot C_{\text{ВК}}.$$

Подставляя в это уравнение выражение (2), получим:

$$\left(-\frac{dC_{\text{ВК}}}{d\tau}\right)_{\tau\to\infty} = (k_1 + k_2 \cdot C_{\text{ВК}}) \cdot C_{\text{ВК}}.$$

В тоже время, из рис. 2 следует, что значение k_2 зависит от исходной концентрации ДЭАХ:

$$k_2 = k_3 \cdot C_{\text{ДЭАХ}}.$$

Численные значения k_1 и k_3 оказались следующими:

$$k_1 = 0,196 \ \text{л/(моль} \cdot \text{с)};$$

$$k_3 = 6,92 \cdot 10^3 \ \text{л/(моль} \cdot \text{с)},$$

что подтверждает вывод о последовательности нескольких реакций, протекающих в исследуемой системе с различной скоростью.

Во всех случаях реакция полимеризации ВК под действием ДЭАХ протекала до полного расходования мономера и сопровождалась образованием окрашенного интермедиата, окраска которого не исчезала и после полного расходования мономера. Более того, при добавлении новой порции мономера к реакционной среде полимеризация возобновлялась и также протекала до полного расходования мономера.

Такое протекание полимеризации указывает на отсутствие в системе реакций обрыва цепи. Это подтверждается тем, что при "разгерметизации" установки МОС (т.е. при контакте реакционной среды с влагой воздуха) окраска исчезала и реакция больше не возобновлялась при добавлении новой порции мономера. Однако прекращение роста молекулярной массы полимера при повторном добавлении мономера свидетельствует о протекании в системе реакций передачи цепи.

Для объяснения полученных результатов предложен следующий механизм протекания процесса:

Предполагается, что на стадии инициирования происходит образование донорно-акцепторного комплекса между ВК и ДЭАХ. Поскольку наиболее важным и, по-видимому, определяющим фактором в образовании молекулярных комплексов является перенос заряда с молекулярной орбитали донора на молекулярную орбиталь акцептора, степень перекрывания этих орбиталей должна иметь немаловажное значение при формировании межмолекулярных связей.

При взаимодействии ВК с ДЭАХ, в большей или меньшей степени, могут проявляться эффекты сопряжения, стерические эффекты и влияние заместителей. Так, например, наличие объемного карбазолильного заместителя в молекуле ВК будет мешать образованию межмолекулярной связи ⟩N...Al⟨ из-за перекрывания вандерваальсовых радиусов замещающих групп в молекулах ВК и ДЭАХ. В тоже время, взаимодействие ВК с ДЭАХ будет приводить к изменению плоской конформации последнего в пирамидальную [16], что облегчает образование межмолекулярной связи.

По-видимому, при взаимодействии ВК с ДЭАХ возможно образование как $\pi\upsilon$-, так и $n\upsilon$-комплексов. Доказательством их образования может служить появление новой полосы переноса заряда в электронном спектре продуктов взаимодействия ВК и ДЭАХ, приведенном на рис. 3 (кривая 3). Из рис. 3 видно, что в спектрах исходных ВК (кривая 1) или ДЭАХ (кривая 2) подобная полоса отсутствует, а сама наблюдаемая полоса переноса заряда (ППЗ) фактически состоит из двух полос с максимумами при λ = 584 и 614 нм. Одна из них, по-видимому,

1. Инициирование

2. Рост цепи

3. Перенос цепи

связана с переходом на d орбиталь ДЭАХ π-электрона ВК, а другая – с переходом n-электрона.

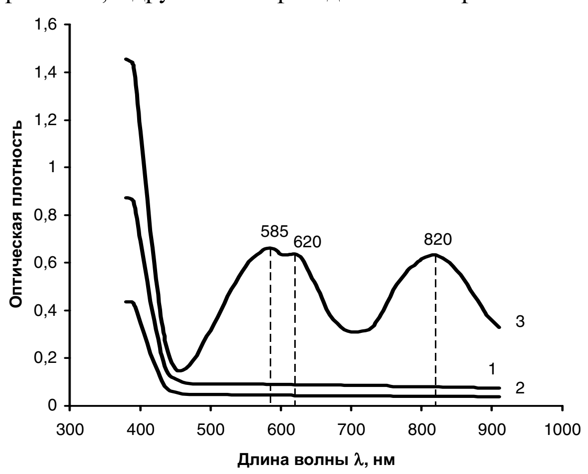


Рис. 3. *Спектры поглощения растворов в хлороформе ВК (1), ДЭАХ (2) и ВК·ДЭАХ (3)*

Поскольку перенос заряда от молекулы донора (ВК) к молекуле акцептора (ДЭАХ) при комплексообразовании может привести к перераспределению электронной плотности как в молекуле донора, так и в молекуле акцептора, произвели расчет электронной структуры исходных молекул ВК и ДЭАХ, а также донорно-акцепторного комплекса (КПЗ) между ними полуэмпирическим квантово-химическим методом MNDO с использованием комплекса программ, приведенных в [17].

При расчете электронной структуры комплекса между ВК и ДЭАХ были сделаны следующие упрощения:

1. Принято, что исходные молекулы ВК и ДЭАХ копланарны.
2. Сближение ВК и ДЭАХ проводили вдоль оси $\rangle$N...Al$\langle$ перпендикулярно плоскостям расположения молекул.
3. Геометрия исходных молекул ВК и ДЭАХ взяты соответственно из работ [18] и [16].

Таблица 1. *Длины и порядки связей в молекулах ВК, ДЭАХ и ВК·ДЭАХ*

Связь	Порядок связи			Длина связи Å		
	ВК	ДЭАХ	ВК ДЭАХ	ВК	ДЭАХ	ВК ДЭАХ
C_α–C_β	1,907	–	1,820	1,226	–	1,335
N–C_α	0,971	–	0,908	1,406	–	1,495
Al–Cl	–	0,885	0,971	–	2,095	2,146
Al–C	–	0,939	0,928	–	1,819	1,849
Al–N	–	–	0,375	–	–	2,265
Al–C_α	–	–	0,041	–	–	3,066
Al–C_β	–	–	0,036	–	–	3,528

Проведенные расчеты показали, что при большом удалении ДЭАХ от донорного центра преобладают электростатические силы взаимодействия между реагентами. Однако, на расстояниях меньше 0,7 нм начинает проявляться роль орбитальных эффектов – обменного отталкивания и переноса заряда. В зоне образования межмолекулярной связи атакующая молекула ДЭАХ приближается к винильному фрагменту ВК под углом 105,2°. Рассчитанные длины и порядки связей в молекулах ВК, ДЭАХ и КПЗ приведены в табл. 1. Из сопоставления данных табл. 1, можно сделать вывод о том, что межмолекулярная связь образуется преимущественно между атомами азота и алюминия и лишь в незначительной степени между атомом алюминия и винильной связью молекулы ВК.

Полученные данные говорят о том, что при взаимодействии ВК с молекулой инициатора в начальной фазе происходит образование донорно-акцепторного комплекса средней силы со степенью переноса заряда от донора к акцептору 0,29 заряда электрона. Образующийся донорно-акцепторный комплекс между ВК и ДЭАХ имеет λ_{max} = 584 и 614 нм, что близко к приводимому в литературе значению λ_{max} для комплекса ВК с тетрацианэтиленом [19], равному 590 нм.

Взаимодействие между ВК и ДЭАХ приводит к тому, что эффективный заряд на β-углеродном атоме винильной группы ВК значительно снижается, длина винильной связи увеличивается, а ее порядок – уменьшается (табл. 1). Это в значительной степени облегчает последующий процесс образования активной частицы.

По нашему мнению, таким процессом может быть образование катионрадикала ВК с последующим слиянием двух таких катионрадикалов в дикатион. Доказательством образования последнего в данном случае может служить появление в электронном спектре продуктов взаимодействия ВК и ДЭАХ полосы при λ_{max} = 820 нм, относимой к длинноволновому максимуму поглощения дикатиона ВК (кривая 3 на рис. 3). Нами также зарегистрировано образование окрашенного интермедиата (λ_{max} = 840 нм) при взаимодействии ДЭАХ с этилкарбазолом. В литературе приводится значение λ_{max} = 850 нм для катиона, образующегося в результате взаимодействия этилкарбазола с хлоридом мышьяка [20], что хорошо согласуется с полученными нами значениями. В дальнейшем протекает полимеризация ВК по катионному механизму.

Исходя из кинетических данных, полученных нами для изучаемой системы (ВК : ДЭАХ : хлороформ), мы предложили математическую модель реакции полимеризации ВК, которая была использована для проверки кинетической схемы реакции путем сравнения экспериментальных результатов с теоретическими, полученными расчетным путем, а также для определения и уточнения констант скоростей элементарных стадий этого процесса.

Для упрощения расчетов были сделаны следующие допущения:

1. скорость полимеризации в целом лимитируется процессом образования активных частиц, так как это хорошо объясняет слабую зависимость скорости полимеризации от исходной концентрации мономера;

2. активность всех растущих частиц принята одинаковой;
3. влияние растворителя и образующегося полимера минимально.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений, соответствующая математической модели реакции, имеет следующий вид:

$$\frac{dC_{\text{ДЭАХ}}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_{\text{ДЭАХ}} \cdot C_{\text{ВК}} - k_{\text{П1}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ДЭАХ}};$$

$$\frac{dC_{\text{ВК}}}{d\tau} = -k_1 \cdot C_{\text{ДЭАХ}} \cdot C_{\text{ВК}} - k_{\text{Р}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ВК}} - k_{\text{П2}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ВК}};$$

$$\frac{dC_{\text{КПЗ}}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{\text{ДЭАХ}} \cdot C_{\text{ВК}} - k_2 \cdot C_{\text{КПЗ}};$$

$$\frac{dC_{\text{АЦ}}}{d\tau} = k_2 \cdot C_{\text{АЦ}} - k_{\text{Р}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ВК}} - k_{\text{П1}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ДЭАХ}} - k_{\text{П2}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ВК}};$$

$$\frac{dC_{\text{П}}}{d\tau} = k_{\text{П1}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ДЭАХ}} + k_{\text{П2}} \cdot C_{\text{АЦ}} \cdot C_{\text{ВК}}.$$

Интегрирование системы уравнений проводили на ЭВМ с использованием пакета программ основу которого составляет метод Гира, применяемый для ускоренного решения в случае жестких систем высокого порядка. Поиск оптимальных значений констант скоростей элементарных стадий полимеризации ВК проводили путем минимизации функционала (k), имеющего следующий вид [21]:

$$\Phi(k) = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} \sum_{\tau=0}^{\tau_{\text{К}}} [y_{ij}(k,\tau) - x_{ij}(\tau)]^2,$$

здесь N – число экспериментов, проведенных при различных начальных условиях; M – число экспериментально измеряемых компонент реакции (в нашем случае $M = 1$, так как в ходе эксперимента измерялась лишь концентрация ВК); $x_{ij}(\tau)$ – экспериментальные кинетические зависимости; $y_{ij}(k,\tau)$ – рассчитанные значения концентраций ВК; τ – время реакции.

В качестве ограничений использовалась имеющаяся информация о константах скоростей реакций. Для учета этих ограничений на константы скоростей осуществлялась замена переменных [21]:

$$k = \frac{k_{\text{В}} - k_{\text{Н}}}{\dfrac{k_{\text{В}} - k_0}{k_0 - k_{\text{Н}}} \exp(-\xi) + 1} + k_{\text{Н}},$$

где $k_{\text{В}}$ и $k_{\text{Н}}$ – соответственно верхняя и нижняя границы изменения соответствующей константы скорости; k_0 – ее начальное значение; ξ – новая переменная, изменяющаяся от $-\infty$ до $+\infty$, по которой производится минимизация.

Учитывая ограничения, налагаемые на значения констант скоростей элементарных актов полимеризации, удалось удовлетворительно описать экспериментальные данные. Расчетные значения констант скоростей реакций приведены в табл. 2, там же приведены соответствующие данные, полученные в ходе эксперимента. На рис. 4 приведены предсказанные концентрации реагирующих компонентов, интермедиата и активных центров во времени. Проведенные расчеты показали, что на кривой зависимости концентрации интермедиата (комплекса с переносом заряда $\rangle$N...Al$\langle$) имеется максимум, а кривая зависимости концентрации активных центров от времени имеет S-образный характер. Расхождение между вычисленными и экспериментальными кинетическими кривыми не превосходит ошибки эксперимента, что говорит в пользу непротиворечивости принятой схемы экспериментально установленным закономерностям процесса полимеризации ВК под действием ДЭАХ.

Таблица 2. *Расчетные и экспериментальные значения констант скоростей реакций*

Константа	Значение		Размерность
	расчетное	экспериментальное	
k_1	0,104	0,196	л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
k_2	1,03·10^{-3}	–	с$^{-1}$
$k_{\text{Р}}$	7,20·10^3	6,92·10^3	л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
$k_{\text{П1}}$	2,70·10^2	–	л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
$k_{\text{П2}}$	8,20	–	л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$
$k_{\text{П1}}/k_{\text{Р}}$	3,75·10^{-2}	3,10·10^{-2}	–
$k_{\text{П2}}/k_{\text{Р}}$	1,14·10^{-3}	1,01·10^{-3}	–

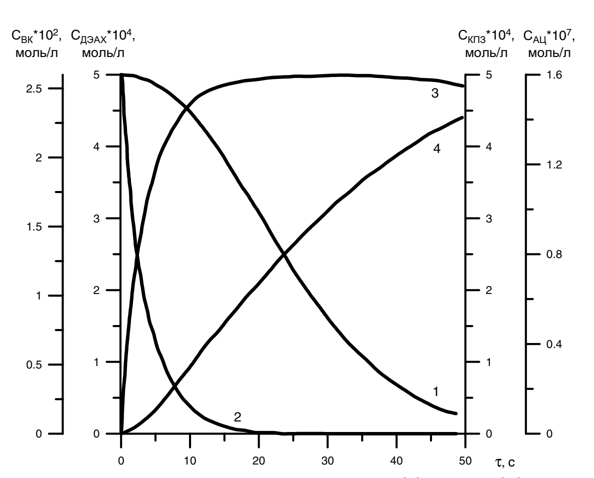


Рис. 4. *Рассчитанные концентрации ВК (1), ДЭАХ (2), комплекса между ВК и ДЭАХ (3) и активных центров (4). Начальные условия: $C_{\text{ВК}}$=26,0 ммоль/л; $C_{\text{ДЭАХ}}$==0,5 ммоль/л; T=20 °C*

Таким образом, в результате проведенных кинетических исследований полимеризации ВК под действием ДЭАХ в растворе хлороформа показано, что на протекание реакции большое влияние оказывает комплексообразование между мономером и инициатором. В частности, это приводит к тому, что процесс полимеризации в целом лимитируется образованием активных частиц, которыми, как предполагается, являются дикатионы ВК.

Проведенные расчеты с помощью созданной математической модели процесса показали, что ускорение, существующее у этой реакции, хорошо объясняется ростом концентрации активных центров во времени. Образование межмолекулярной связи между ВК и ДЭАХ подтверждается проведенными квантовохимическими расчетами, а также появлением новых ППЗ в электронных спектрах продуктов их взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dall'Asta G., Casalle A. La polimerizzazione dell'N-vinilcarbazolo mediante catalisi cationica coordinate // Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci. Fis., Mat., Nat. – 1965. – V. 39. – № 5. – P. 291–297.
2. Kellen T. Quasiliving carbocationic polymerization. X. Molecular weght averages and polydispersity // J. Macromol. Sci. – 1982–1983. – V. A18. – № 9. – P. 1339–1351.
3. Natta G., Dall'Asta G., Mazzanti G., Giannini U., Cesca S. Stereospezifiche polymerization von vinylathern // Angew. Chem. – 1959. – V. 71. – № 6. – P. 205–210.
4. Dall'Asta G., Oddo N. Polimerizzazione cationica stereospecifica di alche I alchil vinil eteri // Chimika I Ind. – 1960. – V. 42. – № 11. – P. 1234–1237.
5. Hirata H., Tani H. The polymerization of isobutylvinyl ether by diethilaluminium chloride // Polymer. – 1968. – V. 9. – № 1. – P. 59–60.
6. Natta G., Farina M., Peraldo M., Corradini P., Bressan G., Canis P. Polymerizzazione stereospecifica di transalchenieteri // Atti Accad. Naz. Lincei. Rend. Cl. Sci.: Fis., Mat., Natur. – 1960. – V. 28. – № 4. – P. 442–451.
7. Hotsel H.E., Wondraczek R.H., Dost A., Heublein G. Synthesis of poly(indene-g-isobutilene) by cationic techniques // Polym. Bull. – 1983. – V. 9. – № 8–9. – P. 402–409.
8. Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. – М.: Мир, 1978. – 432 с.
9. Катионная полимеризация / Под ред. П. Плеша. – М.: Мир, 1966. – 584 с.
10. Горбачев С.Г. Реакционная способность 9-алкенилкарбазолов в катионной полимеризации // Автореферат дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 1976. – 23 с.
11. Ляпков А.А., Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Кубиц З.Г. ИК-спектроскопический метод наблюдения за кинетикой полимеризации 9-винилкарбазола // Высокомолекул. соедин. – 1987. – Т. А29. – № 12. – С. 2670–2672.
12. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Реакции получения карбазолсодержащих полимеров // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2000. – Т. 43. – Вып. 3. – С. 87–91.
13. Bowyer P.M., Ledwith A., Sherrington D. Absolute reactivity in the cationic polymerization of N-vinylcarbazole // Polymer. – 1971. – V. 12. – № 8. – P. 509–520.
14. Новиков В.Т., Ляпков А.А., Кубиц В.В. Установка для изучения кинетики реакций полимеризации методом остановленной струи с регистрацией в ИК-области спектра // Высокомолекулекулярные соединения. – 1987. – Т. А29. – № 12. – С. 2673–2674.
15. Шмит Р., Сапунов В.А. Неформальная кинетика. – М.: Мир, 1985. – 264 с.
16. Okninski A. Molekularne potencjaly elektrostatyczne zwiazkow glinoorganicznych reaktywnosc i struktura elektronowa // Pr. nauk. P. Warsz. Chem. – 1983. – № 31. – P. 3–78.
17. Близнюк А.А., Войтюк А.А. Комплекс программ MNPDO-85 для расчета злектронной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности молекулярных систем полуэмпирическими методами MNDO, MNDOC и AM1 // Журнал структурной химии. – 1986. – Т. 27. – № 4. – С. 190–191.
18. Tsutsui K., Hirotsu K., Umesaki M., Kurahashi M., Shimada A., Hidushi T. Structural Chemistry of Polymerizable Monomers. I. Crystal Structure of N-Vinylcarbazole // Acta crystallogr. – 1976. – V. B32. – № 11. – P. 3049–3053.
19. Wojciechowski P., Kryszewski M. Photosensitization processes in molecular solids // Potsdam. Forsch. – 1979. – V. B. – № 20. – P. 141–145.
20. Partridge R.H. Electroluminescense from polyvinilcarbasole films. I. Carbasole cations // Polymer. – 1983. – V. 24. – № 6. – P. 733–738.
21. Полак Л.С., Гольденберг М.Я., Левицкий А.А. Вычислительные методы в химической кинетике. – М.: Наука, 1984. – 280 с.

УДК 666.1.022.8